



# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. MI2003 A 000641

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **18 FEB. 2004**

IL DIRIGENTE  
*Paola Giuliano*  
Dr.ssa Paola Giuliano


I, DANIELE SAMA

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on April 1, 2003  
(No. MI2003 A 000641)

in the name of SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

-----

Ministry of the Productive Activities  
General Direction for the Productive Development  
and the Competitiveness  
Patents and Trademarks Italian Office  
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the  
application for a patent of the industrial invention No.

MI2003 A 000641

It is hereby declared that the attached  
document is the true copy of the original  
document filed together with the above  
mentioned application for a patent, the  
data of which result from the enclosed  
filing minuted.

Rome, FEB. 18, 2004

Signed for the Director

Dr. Paola Giuliano

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2762/031/IT

A. APPLICANT (I)

applicant's code ☐ residence code ☐  
1) Surname, name/company, type SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000003521920961  
2) Surname, name/company, type   
town, (prov.)/country  identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐ prof.ref.no. ☐  
Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151  
Name of patent agency SAMA PATENTS  
Address G.B.Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name   
Address  no.  town  post code  (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl/subcl.):   
"FOAMABLE COMPOSITIONS OF FLUOROPOLYMERS BASED ON CHLOROTRIFLUOROETHYLENE"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name  
1) ABUSLEME JULIO A.  
2) MANZONI CLAUDIA  
Surname, name  
3) BESANA GIAMBATTISTA  
4)

F. PRIORITY:

priority code ☐  
country  type  number  date   
1)   
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) <input checked="" type="checkbox"/>	RES/YES	no. <u>18</u>	description with abstract and claims
2) <input type="checkbox"/>	RES/YES	no. <input type="checkbox"/>	drawing figures
3) <input type="checkbox"/>	<del>RES/YES/NO</del>		power of attorney
4) <input checked="" type="checkbox"/>	RES/YES/NO		designation of inventor
5) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO	no. <input type="checkbox"/>	documents of ownership with Italian translations
6) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO		authorisation
7) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO		complete name of applicant

3) receipt for payment of fee Euro 188,51 date   
Certified copy of this document required? YES/NO YES

COMPILED ON 01/04/2003 THE APPLICANT (S) P. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
CONTINUATION YES/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A. MILANO code 15  
PROVINCIAL DEPT. OF COMM. HANDICRAFT OF MILANO

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO. MI2003A 000641 Reg. A  
Year 2003 day FIRST of the month of APRIL  
~~Nineteen hundred and~~

The abovementioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE THE MANDATORY INFORMED ABOUT THE CONTENT OF THE CIRCULAR LETTER  
No. 423 OF MARCH 01, 2001 CARRIES OUT THE FILING WITHOUT THE POWER OF ATTORNEY.

THE DELEGATE

Official  
stamp

THE REGISTRAR

M. CORTONESI

**FOAMABLE COMPOSITIONS OF FLUOROPOLYMERS BASED ON  
CHLOROTRIFLUOROETHYLENE**

**ABSTRACT**

Foamable compositions comprising a fluoropolymer formed by a chlorotrifluoroethylene (CTFE) polymer containing at least 80% by moles of CTFE and a nucleating agent.

Description of the industrial invention in the name of:  
SOLVAY SOLEXIS S.p.A., of Italian nationality, with head office in Milano, Via Turati, 12.

\* \* \* \* \*

The present invention relates to foamable fluoropolymer compositions capable to give manufactured articles or foamed molded articles having improved electric insulation properties.

More specifically the present invention relates to foamable compositions of a chlorotrifluoroethylene (CTFE) based polymer containing at least 80% by moles of CTFE.

It is known that fluoropolymers, considering their very good chemical resistance, flame-resistance properties, and their good electric insulation properties, can be used in a wide range of applications, in particular in the electric cable coating for their low dielectric constant and the low  $\tan\delta$  at high frequencies. In particular in the electric cable coating fluoropolymers are used in foamed form with the advantage to obtain a further decrease of the dielectric constant and of  $\tan\delta$  and can use a lower fluoropolymer amount.

The prior art relating to the electric cable coating with foamed fluoropolymers comprises the use of a fluoropolymer mixture containing a nucleating agent as boron nitride or polytetrafluoroethylene (PTFE) particles, which is foamed

during the extrusion with the use of a foaming agent previously contained in the mixture or by using an inert gas, such for example  $N_2$  or  $CO_2$ , directly introduced in the extruder. See for example USP 5,837,173

The use of certain foaming agents which by decomposition give volatile products, shows the drawback that residues of the agent remain in the foamed fluoropolymer which can modify its electric insulation properties.

The use of inert gases shows the drawback that it is not easy to adjuste the gas inlet during the extrusion at a flow rate suitable to obtain the desired foaming. Anyhow it results necessary to use an expensive and complex equipment, operating under high pressure, to guarantee an uniformity of the cable foamed coating.

The need was therefore felt to have available a fluoro-polymer composition based on easy to be prepared and easy to be transformed into coatings or foamed articles having improved electric insulation properties.

Compositions based on CTFE polymers which solve the above mentioned technical problem have been surprisingly and unexpectedly found.

An object of the present invention are foamable compositions mainly formed of:

A) 50-99.9% by weight of a chlorotrifluoro-ethylene (CTFE)

polymer containing at least 80% by moles of CTFE; and  
B) 0.1-50% by weight of a nucleating agent.

More specifically the nucleating agent is under the form of fine powder, having an average particle size lower than 50 micron, preferably lower than 20 micron, and a melting temperature higher than 250°C.

Nucleating agents are preferably used in amounts from 5 to 30% by weight, more preferably from 10 to 20%.

The preferred nucleating agent is the TFE homopolymer or its copolymers having a second melting temperature higher than 250°C. Examples of TFE copolymers are TFE copolymers with perfluoroalkylvinylethers wherein the alkyl is a  $C_1-C_3$  (for example the commercial products Hyflon® MFA and PFA), TFE copolymers with perfluorodioxoles of formula (I) reported herein-after, or TFE copolymers with hexafluoropropene (FEP), optionally containing perfluoroalkylvinylethers.

More preferably as nucleating agent B) the tetrafluoroethylene homopolymer (PTFE) is used having a number average molecular weight lower than 1,000,000, preferably lower than 500,000. Said PTFE can be obtained by irradiating with gamma rays or electron beam PTFE powders obtained by dispersion or suspension polymerization processes and then by milling said irradiated powders.

With the dispersion polymerization processes latexes



having a particle size of 0.1-0.3 micron are obtained. After coagulation the powder particle sizes increase to about 100-500 micron. Said powders are irradiated with gamma rays and then milled to obtain powders having final particle sizes lower than 15 micron (commercial product PTFE Algoflon® L 206 and Algoflon® L 203).

With the suspension polymerization processes powders having particle sizes of 2-5 mm are obtained. Said powders are irradiated with electron beam and then milled to obtain powders having a final particle size lower than 15 micron.

The number average molecular weight of the irradiated PTFE has values lower than 1,000,000, generally lower than 500,000 and is calculated by the total amount  $N_g$  (expressed in moles/kg) of the PTFE end groups  $-CF_2COOH$  and  $-CF_2COF$ , determined by FT-IR spectroscopy. The number average molecular weight ( $M_n$ ) is calculated by means of the following formula  $M_n = 2000/N_g$ .

Other nucleating agents which can be used according to the invention are for example boron nitride, silicon nitride, silica, alumina, talc, zinc sulphide.

The polymer A) is preferably formed of at least 90% by moles of CTFE, more preferably of at least 95% by moles, and comprises CTFE homopolymers and copolymers preparable according to patent application EP 1,067,146 herein incorporated by

reference.

As CTFE copolymers, those wherein the comonomer is selected from perfluoroalkylvinylethers, wherein the alkyl is a  $C_1$ - $C_3$ , are preferred, preferably perfluoropropylvinylether. Also one or more of said perfluoroalkylvinylethers can be used. For the preparation meethod see what described for example in USP 6,391,975.

Other CTFE comonomers are dioxoles having formula:



wherein Y is equal to  $\text{OR}_f$  wherein  $R_f$  is a perfluoroalkyl having from 1 to 5 carbon atoms, or  $Y = Z$  as defined below; preferably Y is equal to  $\text{OR}_f$ ;  $X_1$  and  $X_2$ , equal to or different from each other, are -F or  $-\text{CF}_3$ ; Z is selected from -F, -H, -Cl; preferably in formula (I)  $X_1$ ,  $X_2$  and Z are -F;  $R_f$  is preferably  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{F}_5$ , or  $-\text{C}_3\text{F}_7$ . The formula (I) fluorodioxoles wherein Y is equal to  $\text{OR}_f$  wherein  $R_f$  is  $-\text{CF}_3$  and  $X_1$ ,  $X_2$  and Z are -F, are particularly preferred. Also one or more of said dioxoles can be used. For the preparation of said copolymers the disclosure of USP 6,277,936 can be followed.

Other CTFE comonomers are acrylic monomers having general formula:



wherein  $R_1$  is a hydrogenated radical from 1 to 20 C atoms,  $C_1$ -

C<sub>20</sub>, alkyl, linear and/or branched, or cycloalkyl radical, or R<sub>1</sub> is H. Optionally the radical R<sub>1</sub> can contain: heteroatoms preferably Cl, O, N; one or more functional groups preferably selected from -OH, -COOH, epoxide, ester and ether; and double bonds. Preferably R<sub>1</sub> is an alkyl radical from 1 to 10 C atoms containing one or more functional hydroxide groups. For example ethylacrylate, n-butylacrylate, acrylic acid, hydroxyethylacrylate, hydroxypropylacrylate, (hydroxy)-ethylhexylacrylate, etc., can be mentioned. Also one or more of said acrylic monomers can be used. For the preparation see for example what described in USP 6,342,569.

The above mentioned patents are herein incorporated by reference.

As CTFE comonomers also vinylidene fluoride (VDF) and/or tetrafluoroethylene (TFE) can be mentioned.

The A)+B) compositions can also contain known additives of the prior art for foamable compositions as thermal stabilizers, UV stabilizers, pigments, antifiame, reinforcing agents.

An essential characteristic of the invention compositions is that the ccompositions are foamable without using known foaming agents of the prior art such, for example, nitrogen, CO<sub>2</sub>, or light fractions of perfluoropolyethers as described in USP 5,716,665.

By thermoforming or extrusion of the A)+B) composition foamed molded articles and in particular electric cable foamed coatings are obtained.

A further object of the present invention is the process to prepare foamed molded articles by extrusion or thermomolding of the invention A)+B) compositions.

Another object of the present invention are electric cables formed by a metal conductor and by a foamed insulating coating formed by the A)+B) composition extruded on the conductor.

By thermoforming or extrusion of the present invention composition foamed molded articles and in particular electric cable foamed coatings are obtained having a void degree higher than 10% by volume, preferably higher than 20% by volume, wherein the average cell sizes are lower than 100 micron, preferably lower than 60 micron.

The foamed invention compositions are characterized in having a low  $\tan\delta$ . The  $\tan\delta$  is defined as the ratio between the real part and the imaginary part of the dielectric constant at a defined frequency.

The use of the invention composition to coat electric cables allows to obtain cables having a low attenuation.

The invention compositions can furthermore be used to prepare foamed articles such for example thermal and sound

insulating panels for the commercial and residential building, anticrash coatings, and for the thermal insulation for example of household electrical appliances or in the car industry, or for the tank insulation.

Some Examples follow for illustrative but not limitative purposes of the scope of the invention.

### EXAMPLES

The following characterizations carried out on the materials of the Examples are indicated hereinafter:

- Melt Flow Index (M.I.)

The M.I. of the fluorinated polymers is measured according to the ASTM D 1238 method.

- Second melting temperature ( $T_{mII}$ )

The  $T_{mII}$  of fluorinated polymers is determined by differential scanning calorimetry (DSC) at 10°C/min.

- Cell size

The cell sizes have been determined by an electronic scanning microscope (SEM) model Stereoscan 200 by Cambridge Instruments.

- Void %

It has been calculated by means of the following equation:

Void % =  $100 * (\rho_c - \rho_m) / \rho_c$  wherein:

$\rho_c$  = calculated density of the composition A)+B) obtained

by the weight average of the measured densities of A) and B);

$\rho_m$  = density of the foamed article measured according to the ASTM D 792 method.

#### EXAMPLE 1

##### Component A)

Component A) is a CTFE homopolymer powder having a M.I. equal to 45 g/10' measured at 265°C and 10 kg of load, prepared according to patent EP-A-1,067,146.

##### Component B)

Component B) is a TFE homopolymer obtained by suspension polymerization and subjected to irradiation with electron beam and subsequent milling, having a number molecular weight of 100,000 and an average particle size equal to 10 micron, commercially available as POLYMIST F5A by Ausimont of the Solvay group.

##### Preparation of A)+B)

A blend of powders formed by 90% by weight of A) and 10% by weight of B) has been prepared. The dry blend was granulated in a conic twin-screw extruder (screw diameter ranging from 42.5 mm in hopper to 28.5 mm at the head) by Brabender, in corrosion-resistant steels as Hastelloy and Inconel.

The three extruder heating zones were set, starting from

the hopper, at 175, 215 and 240°C. The head temperature was set at 250°C. The extruder worked at 10 rpm with a resulting flow-rate of about 5 kg/h, with a head pressure of about 27 bar and a melt temperature of 250°C.

#### Cable extrusion

The blend granules have been used to coat by extrusion an copper cable AWG 24 type single-wire having a diameter of 0.51 mm.

For the coating of this, a Davis line was used with a single screw Sterling extruder having a diameter of 38 mm with a ratio length/diameter of 30 and built in corrosion-resistant steels suitable for the fluorinated polymer processing, as Hastelloy C276.

Furthermore a pipe die with stretching ratio of about 100 has been used to cover the conductor with a thickness of 0.15 mm of the foamed blend A)+B).

The test working conditions are summarized hereinafter. The set thermal profile is rising from the hopper to the head ranging from 220°C to 300°C, resulting a melt temperature of 289°C under the working conditions. The material was extruded at 20 rpm with a line rate of almost 50 m/min. The pressure at the extruder head is under said conditions of about 100 bar. Under said conditions it is noticed polymer foaming flowing out from the head wherein it is cooled by passing it in a bath

with water at room temperature.

The void % of the cable coating results to be 35%.

The size of the obtained cells ranges from 10 to 50 micron.

#### EXAMPLE 2 (comparative)

The Example 1 was repeated but by using only component A), i.e. the CTFE homopolymer, without the presence of B), obtaining an electric cable coating having a void % equal to 0.

#### EXAMPLE 3

##### Component A)

Component A) is the same PCTFE of the Example 1.

##### Component B)

Component B) is the same PTFE of the Example 1.

##### Preparation of A)+B)

A blend of powders formed by 75% by weight of A) and 25% by weight of B) has been prepared. The blend was granulated in a single-screw extruder having a diameter of 18 mm by Brabender, at a rate of 40 rpm setting the three heating zones starting from the hopper, at 200, 210 and 220°C and the temperature at the head at 230°C.

The obtained granules were extruded in the equipment for the M.I. measurement at a temperature of 265°C obtaining an extruded string (spaghetto).



The void % of the extruded string is 27.6% with a cell size between 30 and 90 micron.

#### EXAMPLE 4

##### Component A)

Component A) is a CTFE copolymer powder with 1.6% by moles of perfluoropropylvinylether having a M.I. equal to 9.8 g/10' measured at 265°C and 10 kg of load and having a second melting temperature ( $T_{mII}$ ) of 197.1°C prepared according to the Example 4 of USP 6,391,975.

##### Component B)

Component B) is the same PTFE of the Example 1.

##### Preparation of A)+B)

A powder blend containing 90% by weight of A) and 10% by weight of B) has been prepared. The blend was granulated and then extruded in a string as in the Example 3 using the equipment for the M.I. measurement.

The void % of the extruded string is 31.9% with a cell size between 30 and 130 micron.

#### EXAMPLE 5

##### Component A)

Component A) is the same PCTFE of the Example 1.

##### Component B)

Component B) is a TFE copolymer with perfluoroalkylvinylether, commercially available as Hyflon<sup>®</sup> MFA 6010 by

Ausimont of Solvay group, having an average particle size equal to 30 micron and having a ( $T_{mII}$ ) equal to 285°C and a M.I. measured at 372°C and 5 kg of load equal to 16.3 g/10'.

Preparation of A)+B)

A powder blend containing 90% by weight of A) and 10% by weight of B) has been prepared. The blend was granulated as in the Example 3 and then extruded in a string (spaghetti) as in the Example 3 using the equipment for the M.I. measurement.

The void % of the extruded string is 25.8% with a cell size between 150 and 230 micron.

**CLAIMS**

1. Foamable compositions mainly formed by:
  - A) 50-99.9% by weight of a chlorotrifluoro-ethylene (CTFE) polymer containing at least 80% by moles of CTFE; and
  - B) 0.1-50% by weight of a nucleating agent.
2. Foamable compositions according to claim 1 mainly formed by:
  - A) 50-99.9% by weight of a chlorotrifluoro-ethylene (CTFE) polymer containing at least 80% by moles of CTFE; and
  - B) 0.1-50% by weight of a nucleating agent, under fine powder, having average particle size lower than 50

micron, preferably lower than 20 micron and a melting temperature higher than 250°C.

3. Compositions according to claims 1-2, wherein the nucleating agent is selected between the tetrafluoroethylene (TFE) homopolymer or its copolymers having a second melting temperature higher than 250°C.
4. Compositions according to claims 1-3, wherein the nucleating agent B) is the tetrafluoroethylene homopolymer (PTFE) having a number average molecular weight lower than 1,000,000, preferably lower than 500,000.
5. Compositions according to claims 1-4, wherein the TFE copolymers are selected from TFE copolymers with perfluoroalkylvinylethers wherein the alkyl is a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, TFE copolymers with perfluorodioxoles or TFE copolymers with hexafluoropropene (FEP), optionally containing perfluoroalkylvinylethers.
6. Compositions according to claims 1-5, wherein the nucleating agent is used in an amount from 5 to 30% by weight, more preferably from 10 to 20%.
7. Compositions according to claims 1-6, wherein the nucleating agent B) is the tetrafluoroethylene homopolymer (PTFE), irradiated with gamma rays or with electron beam.
8. Compositions according to claims 1-7, wherein the polymer A) is formed by at least 90% by moles of CTFE, preferably

by at least 95% by moles.

9. Compositions according to claims 1-8, wherein the polymer A) is a CTFE copolymer with one or more comonomers selected from:

- perfluoroalkylvinylethers, wherein the alkyl is C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferably perfluoropropylvinylether;
- dioxoles having formula:



wherein Y is equal to OR<sub>f</sub> wherein R<sub>f</sub> is a perfluoroalkyl having from 1 to 5 carbon atoms, or Y = Z as defined below; preferably Y is equal to OR<sub>f</sub>; X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub>, equal to or different from each other, are -F or -CF<sub>3</sub>; Z is selected from -F, -H, -Cl; preferably in formula (I) X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> and Z are -F; R<sub>f</sub> is preferably -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, or -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>;

- acrylic monomers having general formula:



wherein R<sub>1</sub> is a hydrogenated radical from 1 to 20 C atoms, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alkyl, linear and/or branched, or cycloalkyl radical, or R<sub>1</sub> is H. The radical R<sub>1</sub> can optionally contain: heteroatoms preferably Cl, O, N; one or more functional groups preferably selected from -OH, -COOH, epoxide, ester and ether; and dou-

ble bonds;

- vinylidene fluoride (VDF) and/or tetrafluoroethylene (TFE).

10. A process to prepare molded articles and foamed coatings comprising the extrusion or thermoforming of the compositions of claims 1-9.
11. Molded articles and foamed coatings obtainable according to claim 10.
12. Articles and foamed coatings according to claim 11 having a void % higher than 10% by volume, preferably higher than 20% by volume, wherein the average cell sizes are lower than 100 micron, preferably lower than 60 micron.
13. Electric cables formed by a metal conductor and by a foamed coating according to claim 12.

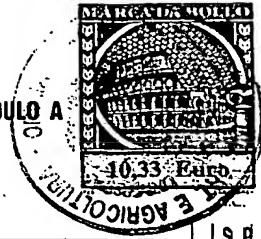
AF 2762/031/IT

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SOLVAY SOLEXIS S.p.A. codice 0000003521920981  
 Residenza MILANO  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151  
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS  
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) M

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

"COMPOSIZIONI ESPANDIBILI DI FLUOROPOLIMERI A BASE DI CLOROTRIFLUOROETILENE"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) ABUSLENE JULIO A. 3) BESANA GIAMBATTISTA  
 2) MANZONI CLAUDIA 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☐ PROV n. pag. 18 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....  
 Doc. 2) ☐ PROV n. tav. \_\_\_\_\_ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
 Doc. 3) ☐ X lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....  
 Doc. 4) ☐ RIS designazione inventore .....  
 Doc. 5) ☐ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
 Doc. 6) ☐ RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
 Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

8) attestati di versamento, totale € CENTOTANTOTTO/51 obbligatorio

COMPILATO IL 01/04/2003 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

CONTINUA SI/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000641

Reg. A.

L'anno millenario DUEMILATRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata da \_\_\_\_\_ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE IL RAPPRESENTANTE È INFORMATO DEL CONTENUTO DELLA CIRCOLARE N.423 DEL 01/03/2001 E EFFETTUA IL DEPOSITO CON RISERVA DI LETTERA DI INCARICO.

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

**DATA DI RILASCIO**

**"COMPOSIZIONI ESPANDIBILI DI FLUOROPOLIMERI A BASE DI CLOROTRIFLUOROETILENE"**

COMPOSIZIONI ESPANDIBILI COMPRENDENTI UN FLUOROPOLIMERO COSTITUITO DA UN POLIMERO DEL CLOROTRIFLUOROETILENE (CTFE) CONTENENTE ALMENO L'80% IN MOLE DI CTFE E UN AGENTE NUCLEANTE.

## M. DISEGNO

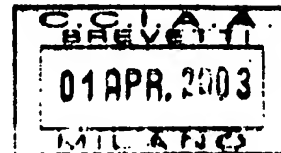


Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in  
Milano, Via Turati, 12.

MI 2003 A 0 00 6 4 1.

\* \* \* \* \*



La presente invenzione riguarda composizioni di fluoropolimeri espandibili in grado di dare manufatti o articoli formati espansi aventi migliorate proprietà di isolamento elettrico.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce a composizioni espandibili di un polimero del clorotrifluoroetilene (CTFE) contenente almeno l'80% in moli di CTFE.

E' noto che i fluoropolimeri, per le loro eccellenti proprietà di resistenza chimica, resistenza alla fiamma, e le loro buone proprietà di isolamento elettrico, possono essere utilizzati in una vasta gamma di applicazioni, in particolare nel rivestimento di cavi elettrici per la loro bassa costante dielettrica e il basso fattore di perdita ( $\tan\delta$ ) alle alte frequenze. In particolare nel rivestimento di cavi elettrici i fluoropolimeri vengono impiegati in forma espansa con il vantaggio di ottenere un'ulteriore diminuzione della costante dielettrica e del fattore di perdita e di poter utilizzare una minore quantità di fluoropolimero.

La tecnica nota relativa al rivestimento di cavi elettrici con fluoropolimeri espansi comprende l'uso di una miscela di fluoropolimero contenente un agente nucleante quale ad



esempio nitruro di boro o particelle di politetrafluoroetilene (PTFE), che viene espansa durante l'estrusione con l'utilizzo di un agente espandente previamente contenuto nella miscela o mediante l'uso di un gas inerte, quale ad esempio  $N_2$  o  $CO_2$ , immesso direttamente nell'estrusore. Si veda ad esempio il brevetto USP 5.837.173

L'utilizzo di certi agenti espandenti che per decomposizione danno origine a prodotti volatili, presenta l'inconveniente che nel fluoropolimero espanso rimangono residui dell'agente che possono modificare le sue proprietà di isolamento elettrico.

L'utilizzo di gas inerti presenta l'inconveniente che non è agevole calibrare l'immissione del gas durante l'estrusione ad una portata adatta per ottenere l'espansione voluta. Comunque risulta necessario utilizzare un'attrezzatura costosa e complessa, operante ad alta pressione, per garantire una uniformità del rivestimento del cavo espanso.

Era quindi sentita l'esigenza di avere a disposizione una composizione a base di fluoropolimeri facile da preparare e facile da trasformare in rivestimenti o articoli espansi aventi migliorate proprietà di isolamento elettrico.

Sono state ora sorprendentemente e inaspettatamente trovate composizioni a base di polimeri del CTFE che risolvono il problema tecnico sopra indicato.

Costituiscono un oggetto della presente invenzione compo-

sizioni espandibili costituite essenzialmente da:

- A) 50-99,9% in peso di un polimero del clorotrifluoro-etilene (CTFE) contenente almeno l'80% in moli di CTFE; e
- B) 0,1-50% in peso di un agente nucleante.

Più in particolare l'agente nucleante è sotto forma di polvere fine, avente dimensione media delle particelle inferiore a 50 micron, preferibilmente inferiore a 20 micron, e una temperatura di fusione superiore a 250°C.

Gli agenti nucleanti vengono preferibilmente impiegati in quantità dal 5 al 30% in peso, più preferibilmente dal 10 al 20%.

L'agente nucleante preferito è l'omopolimero del TFE o suoi copolimeri aventi una temperatura di seconda fusione maggiore di 250°C.

Esempi di copolimeri del TFE sono i copolimeri del TFE con perfluoroalchilvinileteri in cui l'alchile è un C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (ad esempio i prodotti commerciali Hyflon® MFA e PFA), copolimeri del TFE con perfluorodiossoli di formula (I) qui di seguito riportata, o copolimeri del TFE con esafluoropropene (FEP), opzionalmente contenenti perfluoroalchilvinileteri.

Più preferibilmente come agente nucleante B) viene impiegato l'omopolimero del tetrafluoroetilene (PTFE) avente un peso molecolare medio numerico inferiore a 1.000.000, preferibilmente inferiore a 500.000. Detto PTFE può essere ottenuto irradiando con raggi gamma o electron beam polveri di PTFE

ottenute da processi di polimerizzazione in dispersione o in sospensione e quindi macinando dette polveri irradiate.

Con i processi di polimerizzazione in dispersione si ottengono lattici aventi dimensione delle particelle di 0,1-0,3 micron. Dopo coagulazione le dimensioni delle particelle di polvere aumentano a circa 100-500 micron. Tali polveri vengono irradiate con raggi gamma e quindi macinate per ottenere polveri aventi dimensioni finali delle particelle inferiori a 15 micron (prodotto commerciale PTFE Algoflon® L 206 e Algoflon® L 203).

Con i processi di polimerizzazione in sospensione si ottengono polveri aventi dimensioni delle particelle di 2-5 mm. Tali polveri vengono irradiate con electron beam e quindi macinate per ottenere polveri aventi una dimensione finale delle particelle inferiore a 15 micron.

Il peso molecolare medio numerico del PTFE irradiato ha valori inferiori a 1.000.000, in genere inferiore a 500.000 e viene calcolato dalla quantità totale  $N_g$  (espressa in moli/kg) dei gruppi terminali  $-CF_2COOH$  e  $-CF_2COF$  del PTFE, determinata mediante spettroscopia FT-IR. Il peso molecolare medio numerico ( $M_n$ ) viene calcolato mediante la seguente formula

$$M_n = 2000/N_g.$$

Altri agenti nucleanti che si possono impiegare secondo l'invenzione sono ad esempio boro nitrato, nitrato di silicio, silice, allumina, talco, solfuro di zinco.



Il polimero A) è preferibilmente costituito da almeno il 90% in moli di CTFE, più preferibilmente da almeno il 95% in moli, e comprende omopolimeri e copolimeri del CTFE preparabili secondo la domanda di brevetto EP 1.067.146 qui incorporata integralmente come riferimento.

Quali copolimeri del CTFE, preferiti sono quelli in cui il comonomero è scelto tra perfluoroalchilvinileteri, in cui l'alchile è un C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferibilmente perfluoropropilviniletere. Si possono usare anche uno o più di detti perfluoroalchilvinileteri. Per il metodo di preparazione si veda quanto descritto ad esempio nell'USP 6.391.975.

Altri comonomeri del CTFE sono i diossoli aventi formula



dove Y è uguale a OR<sub>f</sub> dove R<sub>f</sub> è un perfluoroalchile avente da 1 a 5 atomi di carbonio, oppure Y = Z come sotto definito; preferibilmente Y è uguale ad OR<sub>f</sub>; X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub>, uguali o diversi tra loro, sono -F o -CF<sub>3</sub>; Z è scelto tra -F, -H, -Cl; preferibilmente nella formula (I) X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> e Z sono -F; R<sub>f</sub> è preferibilmente -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, o -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>. Particolarmente preferiti sono i fluorodiossoli di formula (I) in cui Y è uguale a OR<sub>f</sub> in cui R<sub>f</sub> è -CF<sub>3</sub> e X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> e Z sono -F. Si possono usare anche uno o più di detti diossoli. Per la preparazione di questi copolimeri si può seguire l'insegnamento dell'USP 6.277.936.

Altri comonomeri del CTFE sono i monomeri acrilici aventi formula generale:



in cui  $\text{R}_1$  è un radicale idrogenato da 1 a 20 atomi di C,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , radicale alchilico, lineare e/o ramificato, o cicloalchilico, o  $\text{R}_1$  è H. Il radicale  $\text{R}_1$  può opzionalmente contenere: eteroatomi preferibilmente Cl, O, N; uno o più gruppi funzionali preferibilmente scelti fra -OH, -COOH, epossido, estere e etere; e doppi legami. Preferibilmente  $\text{R}_1$  è un radicale alchilico da 1 a 10 atomi di C contenente uno o più gruppi funzionali idrossido. Si possono citare ad esempio l'etilacrilato, n-butilacrilato, acido acrilico, idrossietilacrilato, idrossipropilacrilato, (idrossi)-etilesilacrilato, ecc. Si possono usare anche uno o più di detti monomeri acrilici. Per la preparazione si veda ad esempio quanto descritto nel brevetto USP 6.342.569.

I brevetti sopracitati sono qui incorporati integralmente per riferimento.

Come comonomeri del CTFE si possono citare anche vinilidene fluoruro (VDF) e/o tetrafluoroetilene (TFE).

Le composizioni A)+B) possono inoltre contenere additivi noti nell'arte per le composizioni espandibili quali stabilizzanti termici, stabilizzanti UV, pigmenti, antifiama, agenti rinforzanti.

Caratteristica essenziale delle composizioni dell'inven-

zione è che sono espandibili senza l'impiego di agenti espandenti noti nell'arte quali, ad esempio, azoto, CO<sub>2</sub>, o frazioni leggere di perfluoropolietteri come descritto in USP 5.716.665.

Mediante termoformatura o estrusione della composizione A)+B) si ottengono articoli formati espansi e in particolare rivestimenti espansi di cavi elettrici.

Costituisce un altro oggetto della presente invenzione il processo per preparare articoli formati espansi mediante estrusione o termoformatura delle composizioni A)+B) dell'invenzione.

Un altro oggetto della presente invenzione sono cavi elettrici costituiti da un conduttore metallico e da un rivestimento isolante espanso costituito dalla composizione A)+B) estrusa sul conduttore.

Mediante termoformatura o estrusione della composizione della presente invenzione si ottengono articoli formati espansi ed in particolare rivestimenti espansi di cavi elettrici aventi un grado di vuoto superiore al 10% in volume, preferibilmente superiore al 20% in volume, in cui le dimensioni medie delle celle sono inferiori a 100 micron, preferibilmente inferiori a 60 micron.

Le composizioni espanse dell'invenzione sono caratterizzate dall'avere un basso fattore di perdita ( $\tan\delta$ ). Il fattore di perdita viene definito come il rapporto tra parte reale e parte immaginaria della costante dielettrica a una frequenza

definita.

L'impiego della composizione dell'invenzione per rivestire cavi elettrici permette di ottenere cavi aventi bassa attenuazione.

Le composizioni dell'invenzione possono inoltre essere impiegate per preparare articoli espansi quali ad esempio pannelli isolanti termici e acustici per l'edilizia commerciale e residenziale, rivestimenti antiurto, e per l'isolamento termico ad esempio di elettrodomestici oppure nell'industria automobilistica, oppure per la coibentazione di serbatoi.

Seguono alcuni esempi a scopo illustrativo ma non limitativo dello scopo dell'invenzione.

#### ESEMPI

Qui di seguito vengono indicate le seguenti caratterizzazioni effettuate sui materiali degli esempi:

- Melt Flow Index (M.I.)

Il M.I. dei polimeri fluorurati viene misurato secondo la norma ASTM D 1238.

- Temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ )

La  $T_{mII}$  dei polimeri fluorurati viene determinata tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) a 10°C/ min.

- Dimensione delle celle

Le dimensioni delle celle sono state determinate mediante un microscopio a scansione elettronica (SEM) in modello



Stereoscan 200 della Cambridge Instruments.

Grado di vuoto (Void %)

E' stato calcolato mediante la seguente equazione:

$\text{Void \%} = 100 \cdot (\rho_c - \rho_m) / \rho_c$  in cui:

$\rho_c$  = densità calcolata della composizione A+B ottenuta dalla media ponderale delle densità misurate di A e B;

$\rho_m$  = densità dell'espanso misurata secondo la norma ASTM D 792.

**Esempio 1**

Componente A)

Il componente A è una polvere di un omopolimero del CTFE avente un M.I. pari a 45 g/10' misurato a 265°C e 10 kg di peso, preparato secondo il brevetto EP-A-1.067.146.

Componente B)

Il componente B è un omopolimero del TFE ottenuto mediante polimerizzazione in sospensione e sottoposto a irradiazione con electron beam e successiva macinazione, avente un peso molecolare numerico di 100.000 e una dimensione media delle particelle pari a 10 micron, disponibile commercialmente come POLYMIST F5A della Ausimont del gruppo Solvay.

Preparazione di A)+B)

E' stato preparato un blend di polveri costituito dal 90% in peso di A) e il 10% in peso di B). Il dry blend è stato granulato in un estrusore bivate conico (diametro della vite



variante da 42,5 mm in tramoggia a 28,5 mm in testa) della Brabender, in acciai resistenti alla corrosione quali Hastelloy e Inconel.

Le tre zone di riscaldamento dell'estrusore sono state impostate, a partire dalla tramoggia, a 175, 215 e 240°C. La temperatura della testa è stata impostata a 250°C. L'estrusore ha lavorato a 10 rpm con una portata risultante di circa 5 kg/h, con una pressione in testa di circa 27 bar e una temperatura del fuso di 250°C.

#### Estrusione del cavo

I granuli del blend sono stati utilizzati per rivestire mediante estrusione un cavo di rame del tipo AWG 24 monofilo con diametro di 0,51 mm.

Per la ricopertura di questo è stata utilizzata una linea Davis con estrusore monovite Sterling avente diametro di 38 mm con rapporto lunghezza/diametro di 30 e costruito in acciai resistenti alla corrosione adatti per la lavorazione di polimeri fluorurati, quali Hastelloy C276.

E' stata utilizzata inoltre una filiera a tubo con rapporto di stiro di circa 100 per ricoprire il conduttore con uno spessore di 0,15 mm del blend A+B espanso.

Le condizioni di lavoro dalla prova sono qui di seguito riassunte. Il profilo termico impostato è crescente dalla tramoggia fino alla testa variando da 220°C a 300°C, risultando una temperatura del fuso di 289°C nelle condizioni di

lavoro. Il materiale è stato estruso a 20 rpm con una velocità di linea di quasi 50 m/min. La pressione in testa dell'estrusore risulta in queste condizioni di circa 100 bar. In tali condizioni si nota espansione del polimero in uscita dalla testa dove viene raffreddato facendolo passare in una vasca con acqua a temperatura ambiente.

Il grado di vuoto del rivestimento del cavo risulta essere del 35%.

La dimensione delle celle ottenute varia tra 10 e 50 micron.

#### Esempio 2 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 1 ma utilizzando solo il componente A), cioè l'omopolimero del CTFE, senza la presenza di B), ottenendo un rivestimento del cavo elettrico avente un grado di vuoto pari a 0.

#### Esempio 3

##### Componente A)

Il componente A è lo stesso PCTFE dell'esempio 1.

##### Componente B)

Il componente B è lo stesso PTFE dell'esempio 1.

##### Preparazione di A)+B)

E' stato preparato un blend di polveri costituito dal 75% in peso di A) ed il 25% in peso di B). Il blend è stato granulato in un estrusore monovite di diametro 18 mm della Brabender ad una velocità di 40 rpm impostando le tre zone di

riscaldamento a partire dalla tramoggia a 200, 210 e 220°C e la temperatura in testa a 230°C.

I granuli ottenuti sono stati estrusi nell'apparecchiatura per la misurazione del M.I. ad una temperatura di 265°C ottenendo uno spaghetti estruso.

Il grado di vuoto dello spaghetti estruso risulta essere del 27,6% con una dimensione delle celle tra 30 e 90 micron.

#### Esempio 4

##### Componente A)

Il componente A è una polvere di un copolimero del CTFE con l'1,6% in moli di perfluoropropilvinilietere avente un M.I. pari a 9,8 g/10' misurato a 265°C e 10 kg di peso e avente una temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ) di 197,1°C preparato secondo l'esempio 4 del brevetto USP 6.391.975.

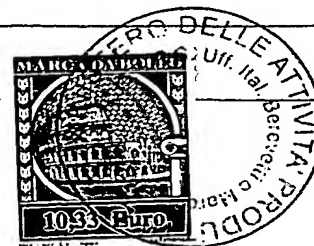
##### Componente B)

Il componente B è lo stesso PTFE dell'esempio 1.

##### Preparazione di A)+B)

E' stato preparato un blend di polveri contenente il 90% in peso di A) ed il 10% in peso di B). Il blend è stato granulato e quindi estruso in uno spaghetti come nell'esempio 3 utilizzando l'apparecchiatura per la misurazione del M.I.

Il grado di vuoto dello spaghetti estruso risulta essere del 31,9% con una dimensione delle celle tra 30 e 130 micron.



## Esempio 5

### Componente A)

Il componente A è lo stesso PCTFE dell'esempio 1.

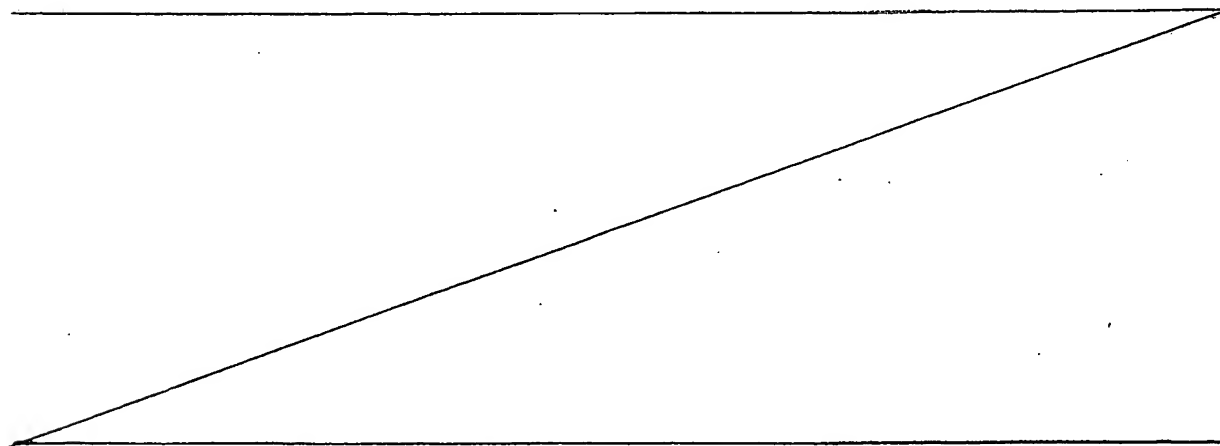
### Componente B)

Il componente B è un copolimero del TFE con perfluoroalchilvinil etero, commercialmente disponibile come Hyflon® MFA 6010 della Ausimont del gruppo Solvay, avente una dimensione media delle particelle pari a 30 micron e avente una  $T_{mII}$  pari a 285°C e un M.I. misurato a 372°C e 5 kg di peso pari a 16,3 g/10'.

### Preparazione di A)+B)

E' stato preparato un blend delle polveri costituito dal 90% in peso di A) e il 10% in peso di B). Il blend è stato granulato come nell'esempio 3 e quindi estruso in uno spaghetti come nell'esempio 3 utilizzando l'apparecchiatura per la misurazione del M.I.

Il grado di vuoto dello spaghetti estruso risulta essere del 25,8% con una dimensione delle celle tra 150 e 230 micron.



## RIVENDICAZIONI

1. Composizioni espandibili costituite essenzialmente da:
  - A) 50-99,9% in peso di un polimero del clorotrifluoroetilene (CTFE) contenente almeno l'80% in moli di CTFE; e
  - B) 0,1-50% in peso di un agente nucleante.
2. Composizioni espandibili secondo la rivendicazione 1 costituite essenzialmente da:
  - A) 50-99,9% in peso di un polimero del clorotrifluoroetilene (CTFE) contenente almeno l'80% in moli di CTFE; e
  - B) 0,1-50% in peso di un agente nucleante, in polvere fine, avente dimensione media delle particelle inferiore a 50 micron, preferibilmente inferiore a 20 micron, e una temperatura di fusione superiore a 250°C.
3. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-2, in cui l'agente nucleante è scelto tra l'omopolimero del tetrafluoroetilene (TFE), o suoi copolimeri aventi una temperatura di seconda fusione superiore a 250°C.
4. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-3, in cui l'agente nucleante B) è l'omopolimero del tetrafluoroetilene (PTFE) avente un peso molecolare medio numerico inferiore a 1.000.000, preferibilmente inferiore a 500.000.
5. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-4, in cui i

copolimeri del TFE sono scelti tra copolimeri del TFE con perfluoroalchilvinileteri in cui l'alchile è un  $C_1-C_3$ , copolimeri del TFE con perfluorodiossoli, o copolimeri del TFE con esafluoropropene (FEP), opzionalmente contenenti perfluoroalchilvinileteri.

6. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-5, in cui l'agente nucleante viene impiegato in quantità dal 5 al 30% in peso, più preferibilmente dal 10 al 20%.
7. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-6, in cui l'agente nucleante B) è l'omopolimero del tetrafluoroetilene (PTFE), irradiato con raggi gamma o con "electron beam".
8. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-7, in cui il polimero A) è costituito da almeno il 90% in moli di CTFE, preferibilmente da almeno il 95% in moli.
9. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-8, in cui il polimero A è un copolimero del CTFE con uno o più comonomeri scelti tra:

- perfluoroalchilvinileteri, in cui l'alchile è un  $C_1-C_3$ , preferibilmente perfluoropropilviniletere;
- diossoli aventi formula



dove Y è uguale a  $\text{OR}_f$  dove  $R_f$  è un perfluoroalchile avente da 1 a 5 atomi di carbonio, oppure  $Y = Z$  come

sotto definito; preferibilmente Y è uguale ad  $OR_f$ ;  $X_1$  e  $X_2$ , uguali o diversi tra loro, sono -F o - $CF_3$ ; Z è scelto tra -F, -H, -Cl; preferibilmente nella formula (I)  $X_1$ ,  $X_2$  e Z sono -F;  $R_f$  è preferibilmente - $CF_3$ , - $C_2F_5$ , o - $C_3F_7$ ;

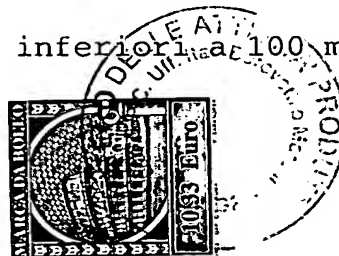
- monomeri acrilici aventi formula generale:



in cui  $R_1$  è un radicale idrogenato da 1 a 20 atomi di C,  $C_1-C_{20}$ , radicale alchilico, lineare e/o ramificato, o cicloalchilico, o  $R_1$  è H. Il radicale  $R_1$  può opzionalmente contenere: eteroatomi preferibilmente Cl, O, N; uno o più gruppi funzionali preferibilmente scelti fra -OH, -COOH, epossido, estere e etere; e doppi legami;

- vinilidene fluoruro (VDF) e/o tetrafluoroetilene (TFE).

10. Processo per preparare articoli formati e rivestimenti espansi comprendente l'estrusione o la termoformatura delle composizioni delle rivendicazioni 1-9.
11. Articoli formati e rivestimenti espansi ottenibili secondo la rivendicazione 10.
12. Articoli e rivestimenti espansi secondo la rivendicazione 11 aventi un grado di vuoto superiore al 10% in volume, preferibilmente superiore al 20% in volume, in cui le dimensioni medie delle celle sono inferiori a 100 micron,



preferibilmente inferiori a 60 micron.

13. Cavi elettrici costituiti da un conduttore metallico e da un rivestimento espanso secondo la rivendicazione 12.

Milano, - 1 APR. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

